

**Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava**  
**Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství**  
**Katedra metalurgie a slévárenství**

# **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství  
Katedra metalurgie a slévárenství

## Zadání bakalářské práce

Student: **Lumír Žabenský**  
Studijní program: B2109 Metalurgické inženýrství  
Studijní obor: 2109R035 Technologie výroby kovů  
Téma: Čištění odpadních vod při výrobě koksu  
Waste Water Treatment in the Production of Coke

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše pro danou problematiku
2. Popis vodního hospodářství při výrobě koksu
3. Identifikace míst a způsobů znečišťování vody
4. Analýza způsobů čištění odpadní vody
5. Návrh na zlepšení účinnosti čištění odpadních vod

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] KOZINA, A., PÍŠA, M., ŠPLÍCHAL, B. *Koksárenství*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1973. 473 s.
- [2] Články v odborných časopisech a sbornících z konferencí - *obor výroby koksu za posledních deset let*.
- [3] European IPPC Bureau: *Best Available Techniques (BAT) for the Production of Iron and Steel*.
- [4] MALÝ, J., HLAVÍNEK, P. *Čištění průmyslových odpadních vod*. Brno, Noel 2000, 1996. 1. vyd., 255 s. ISBN 80-86020-05-3.


Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Ján Kret, CSc.**


Konzultant bakalářské práce: Ing. Dušan Šokala

Datum zadání: 29.11.2013

Datum odevzdání: 30.04.2014

  
prof. Ing. Karel Michalek, CSc.  
vedoucí katedry



  
prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.  
děkan fakulty

## **Zásady pro vypracování bakalářské práce**

### **I.**

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

### **II.**

#### Uspořádání bakalářské práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah BP                  |
| 2. Originál zadání BP                        | 7. Textová část BP           |
| 3. Zásady pro vypracování BP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřisežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry. Měl by korespondovat s podobou vnějších desek (viz část III) doplněnou o název práce, umístěný nad spojením **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřisežné prohlášení je napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a je vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listu vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. jedné strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP nemusí obsahovat experimentální (aplikační) část.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý

ZASADY.DOC

– 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost.

U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listu. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

- ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra .....*

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

### IV.

Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2013/2014. Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru.

Ostrava 22. 11. 2013

**Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.**  
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

ZASADY.DOC



## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

## MÍSTOPŘÍSEŽNÉ PROHLÁŠENÍ

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 30.4. 2014 .....

  
.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## Abstrakt

Koks je velice důležitá surovina pro velkou většinu metalurgických procesů. Pro výrobu surového železa ve vysokých pecích je stále nepostradatelný. Koks se vyrábí v koksárenských bateriích ze směsi vhodných druhů uhlí, předepsaných jakostí, připravených pro koksovací proces - karbonizaci uhlí. Karbonizace uhlí je proces zahřívání uhlí na vysokou teplotu 1000-1100°C bez přístupu vzduchu. Při přeměně uhlí na koks se uvolňuje koksárenský plyn, který má velkou výhřevnost, obsahuje mnoho užitečných chemických látek k dalšímu využití. Pro další použití samotného koksárenského plynu je nutno tento plyn vyčistit od toxických látek v něm obsažených. Jednou z těchto látek je tzv. „Surová fenolčpavková voda“. Tuto vodu je nutno z koksárenského plynu před jeho dalším použitím odstranit. V surové fenolčpavkové vodě se kromě mechanických nečistot nacházejí vysoké obsahy chemických látek, jako jsou např. dehet, amoniak, fenoly, kyanidy, rhoanidy, aldehydy, kresoly, sirovodík, polycyklické aromatické uhlovodíky a další. Z vysokého obsahu toxických látek v této vodě vyplývá, že tuto vodu je nutné těchto látek zbavit tak, aby bylo možné vyčištěnou vodu z koksoven vypouštět do řek, moří, nebo do městských kanalizačních sítí.

**Klíčová slova:** koksárenský plyn, odpadní voda, dehet, čpavek, recyklace, vyčištěná voda

## Abstract

Coke is a very important raw material for the vast majority of metallurgical processes . For the production of pig iron in a blast furnaces is still indispensable. Coke is produced in coke oven batteries from a blend appropriate types of coal, prescribed quality, prepared for the proces carbonization of coal. Carbonization of coal is the process of heating coal at high temperatures 1000-1100 ° C without air. Coke oven gas is released in corventing coal to coke. The Coke oven gas is very calorific contains many useful chemicals for further use. For other uses actual coke oven gas the gas has to be cleaned from the toxic substances contained in it . One of these substances is the " crude phenol-ammonia water" . This water must be from coke oven gas before further use to remove. The crude phenol-ammonia water contains besides mechanical impurities found high levels of chemicals such as tar, ammonia , phenols, cyanides , aldehydes, cresols , hydrogen sulfide , polycyclic aromatic hydrocarbons and more. From a high content of toxic substances in the water suggest that this water is necessary to get rid of these substances , to allow the treated water from the coking discharged into rivers, lakes , or municipal sewerage systems .

**Key words:** coke oven gas, waste water, tar, ammonia, recycling, purified water

## Poděkování

Rád bych zde poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce doc. Jánů Kretovi za ochotu a spolupráci při vypracování bakalářské práce, za poskytnutí odborných rad i cenných osobních zkušeností.

## Seznam zkratek

KB	Koksárenská baterie
KP	Koksárenský plyn
BČOV	Biologická čistírna odpadních vod
HU	Hydraulický uzávěr
BTX	Pračka pro vypírání benzolu z KP (dle hlavních složek benzen, toluen, xylén).
OCHV	Oběhová chladicí voda
SFČV	Surová fenolčpavková voda
PCH	Primární chladiče
ČKS	Česká koksárenská společnost
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky
BSK <sub>5</sub>	Biologická spotřeba kyslíku pětidenní
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku

# Obsah

1	Definice základních pojmů .....	3
2	Úvod .....	5
3	Literární řešerše pro danou problematiku .....	6
4	Vodní hospodářství při výrobě koksu .....	11
4.1	Složky průmyslových odpadních vod z koksoven.....	11
4.2	Zdroje vody pro koksárenství .....	11
4.3	Vznik odpadní vody koksoven .....	12
4.4	Identifikace míst a způsobů znečištění vody .....	13
4.4.1	Provoz přípravy uhelné vsázky .....	13
4.4.2	Provoz koksárenských baterií.....	13
4.4.3	Koksochemický provoz .....	14
5	Příprava vsázky .....	15
5.1	Stručný popis provozu .....	15
5.2	Recyklace .....	15
5.3	Voda na provozech přípravy vsázky .....	15
6	Koksárenské baterie .....	16
6.1	Stručný popis provozu .....	16
6.1.1	Baterie s pýchovaným provozem .....	16
6.1.2	Baterie se sypným provozem .....	17
6.2	Voda na koksárenských bateriích.....	17
6.2.1	Chlazení předloh.....	17
6.2.2	Těsnění stoupaček.....	19
6.2.3	Parní injektáž, hydroinjektáž. ....	19
6.2.4	Hašení koksu.....	20
6.2.4.1	Mokré hašení koksu .....	20
6.2.4.2	Suché hašení koksu .....	20
6.2.5	Odprášení koksové baterie.....	21
7	Koksochemie .....	22
7.1	Úloha koksochemie .....	22
7.2	Separace dehtu a hrubých nečistot.....	23
7.2.1	Popis technologie hrubé kondenzace .....	23
7.2.2	Odlučovač dehtových kalů (koráb).....	23

7.2.3	Rozdělovač dehtového kondenzátu .....	24
7.2.4	Písková filtrace .....	25
7.2.5	Popis technologie jemné kondenzace .....	25
7.2.6	Primární chladiče koksárenského plynu .....	26
7.3	Turbovna .....	27
7.3.1	Elektrostatické odlučovače dehtu (elektrofiltry) .....	27
7.3.2	Principy odstraňování dehtové mlhy .....	28
7.4	Separace čpavku a sirovodíku .....	28
7.4.1	Odsíření a odčpavkování koksárenského plynu (OOKP) .....	29
7.4.2	Vypírání sirovodíku a čpavku z koksárenského plynu .....	29
7.4.3	Stručný popis technologie vypírání procesu ACK .....	31
7.5	Benzolka .....	33
7.5.1	Vypírání BTX z koksárenského plynu .....	33
7.5.2	Destilace pracího oleje .....	33
7.5.2.1	Voda z destilace .....	34
7.6	Separace fenolů z odpadních vod koksoven .....	34
7.6.1	Biologická čistírna odpadních vod (BČOV) .....	34
7.7	Oběhová chladicí voda .....	36
8	Závěr .....	37
9	Literatura .....	39
10	Platná legislativa .....	41
10.1	Obecně závazné předpisy .....	41
10.2	Vybrané české technické normy v oblasti vodního hospodářství .....	41



# 1 Definice základních pojmů

**Čistírna odpadních vod** jsou objekty a zařízení sloužící k čištění odpadních vod s mechanickým, biologickým, popř. dalším stupněm čištění; za čistírny se nepovažují zařízení pro hrubé předčištění odpadních vod, septiky, žumpy a jednoduchá zařízení s mechanickou funkcí, která nejsou pravidelně sledována a obsluhována.

**Čištění odpadních vod** je souhrn technologických procesů sloužících k zneškodnění znečišťujících látek v odpadních vodách a ke snížení jejich koncentrace.

**Kanalizace** je provozně samostatný soubor staveb a zařízení zahrnující kanalizační stoky k odvádění odpadních vod a srážkových vod, kanalizační objekty včetně čistíren odpadních vod, jakož i stavby k čištění odpadních vod před jejich vypouštěním do kanalizace. Kanalizace je vodním dílem.

**Kanalizační řád** je souhrn podmínek schválených příslušným vodoprávním úřadem pro vypouštění odpadních vod do veřejné kanalizace.

**Nakládáním s povrchovými nebo podzemními vodami** je jejich vzdouvání pomocí vodních děl, využívání jejich energetického potenciálu, jejich využívání k plavbě nebo k plavení dřeva, k chovu ryb nebo vodní drůbeže, jejich odběr, vypouštění odpadních vod do nich a další způsoby, jimiž lze využívat jejich vlastnosti nebo ovlivňovat jejich množství, průtok, výskyt nebo jakost.

**Odpadní vody** jsou vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost, jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť nebo skládek odpadu.

**Odpadní fenolčpavkové vody** jsou v podmínkách koksoven vody, které vznikají při tepelném zpracování černého uhlí.

**Provozní řád** je soubor zásad, pokynů a dokumentace pro obsluhu a údržbu objektů a zařízení vodního díla.

**Provozní voda** je voda pro různé provozní účely (chlazení, mytí, hydraulická doprava apod.), jejíž jakost odpovídá příslušnému způsobu použití.

**Recirkulace vody** je opětovné využívání odpadní vody, převážně jako vody přidavné, po jejím čištění, eventuálně i bez úpravy jakosti.

**Úprava vody** je souhrn technologických procesů k dosažení požadované jakosti vody.

**Vodní hospodářství** je soubor činností spojených s ochranou povrchových a podzemních vod, ochranou, rozvojem a užíváním vodních zdrojů, ochranou a zlepšením odtokových poměrů, ochranou před škodlivými účinky vod a s užíváním vody.

**Vodní díla** jsou stavby, které slouží ke vzdouvání a zadržování vod, umělému usměrňování odtokového režimu povrchových vod, k ochraně a užívání vod, k nakládání s vodami, ochraně před škodlivými účinky vod, k úpravě vodních poměrů nebo k jiným účelům.

**Vyčištěné odpadní vody** jsou vody, které prošly procesem čištění a mají předepsané ukazatele jakosti.

**Závadné látky** jsou látky, které nejsou odpadními ani důlními vodami a které mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod.

**Znečištění vody** je změna jakosti vody zhoršující vhodnost jejího použití k určitému účelu, vyjadřuje jak proces znečištění, tak i vzniklý stav jakosti vody.

## 2 Úvod

Koksárenství je nedílnou součástí hutní průmyslové výroby v celém světě. Vznik koksárenství lze datovat už na počátek průmyslové revoluce, do prvních let 17. století. Tehdy sir Henry Platt navrhl postup zpracování uhlí, který byl odvozen od (v té době běžné) pyrolýzy dřeva – jeho zahřívání při omezeném přístupu vzduchu v milířích. Výsledný produkt se zpočátku používal pouze při topení nebo v některých potravinářských procesech (například v pivovarnictví), protože toto zušlechtěné palivo nevydávalo zplodiny, které by výrobky znehodnocovaly.

V roce 1709 zjistil Abraham Darby, že koks je vynikající redukční činidlo při výrobě železa. Přírodní uhlí k tomuto účelu využít nešlo mimo jiné i kvůli zplodinám z jeho hoření. Šlo o jeden z klíčových objevů umožňujících rozběh průmyslové revoluce – díky tomuto postupu se zlevnila výroba železa a oceli. Z primitivních milířů se přecházelo na důmyslnější pece nejrůznějších konstrukcí až po dnešní moderní koksárenské baterie.

I když si to většina lidí neuvědomuje, v každodenním životě se setkáváme s mnoha věcmi, které se mohly vyrobit jen díky výrobě koksu. Koks je v současné době a nejbližší budoucnosti produktem, který je nepostradatelný a zatím nemá žádnou alternativu.

Z hlediska zaměření výroby koksu můžeme rozdělit koksovny na dvě základní skupiny. Jsou to koksovny integrované v hutních podnicích jako například AMO Ostrava, nebo Třinecké železářny, kde je výroba a spotřeba koksu orientovaná především pro vysokopecní závody. Nebo jsou to tzv. koksovny komerční, kde je výroba koksu zaměřena na prodej externím odběratelům zejména slévárnám. Příkladem je koksovna Svoboda v Ostravě Přívoze. Vedlejšími produkty při výrobě koksu jsou koksárenský plyn, dehet, síra, benzol, síran amonný. Kromě těchto vedlejších produktů vzniká při výrobě koksu tzv. surová fenolčpavková voda, kterou díky vysokému obsahu toxických látek není možno vypouštět do kanalizace. Koksárenský plyn se čistí a dále se používá jako palivo pro svou vysokou výhřevnost. [121]

### 3 Literární rešerše pro danou problematiku

Základním dokumentem problematiky výroby koksu vydaným v české republice je publikace autorů Antonína Koziny, Miroslava Píši a Bohumila Šplíchala „Koksárenství“. Kniha popisuje podrobně a přehledně všechny důležité aspekty výroby koksu u nás i v zahraničí. Je zde 17 logicky na sebe navazujících kapitol, které zahrnují například složení, vlastnosti a klasifikaci uhlí ke koksování včetně teorie přípravy uhlí. Dále jsou zde popsány nejdůležitější soustavy koksárenských baterií, jejich hlavní části, strojní vybavení, provozování a obsluha. Jsou zde vysvětleny teorie koksotvorného procesu, uvedeny informace o koksu a ostatních výrobcích koksovy. Publikace se zabývá koksárenským plynem, jeho úpravou, čištěním a skladováním. Dále se zde nachází samostatná kapitola „Zpracování čpavkové vody“. Jsou zde uvedeny základní vlastnosti a složení čpavkové vody a vlivy na její složení. Jsou zde podrobně popsány technologie odfenolování čpavkové vody, zejména benzolovým způsobem, ale i další technologie zaváděné v USA a SSSR. Pokud jde o odfenolování čpavkové vody je zde krátce zmíněno rovněž biologické čištění vody aktivovaným kalem. V kapitole získávání čpavku ze čpavkové vody je uveden přehled možných způsobů získávání čpavku ze čpavkové vody a uvolňování pevně vázaného čpavku. Některé popsané způsoby čištění vod již nejsou používány - například použití vápenného mléka. Jsou zde také popsány přístroje – odháněče k uvolňování čpavku ze čpavkové vody. Odháněči čpavku je vybavena většina koksoven ve světě. [11]

Způsoby odstraňování dehtu ze čpavkové vody, popis zařízení pro oddělování dehtu a oběh kondenzátu jsou popsány v kapitole „Výroba surového dehtu“. Většina popsaných zařízení, jako jsou koráby, primární chladiče nebo Stillovy nádrže se stále bez podstatnějších změn používají. [11]

Dalším podkladem pro vypracování bakalářské práce je publikace „Čištění průmyslových odpadních vod“ autorů Malého a Hlavínka. Kniha podává ucelený přehled postupů používaných při čištění průmyslových odpadních vod. V kapitole „Kvalita průmyslových odpadních vod“ je popsáno rozdělení průmyslových odpadních vod na jednotlivé složky - odpadní vody splaškové, odpadní vody srážkové, odpadní vody chladicí a odpadní vody technologické. Dále jsou zde uvedeny podmínky pro vypouštění odpadních vod do kanalizace, které určuje kanalizační řád. Jsou zde uvedeny pravidla, které musí kanalizační řád obsahovat. [15]

Poměrně velká část je zde věnována biologickému čištění odpadních vod. Autoři srovnávají aerobní a anaerobní procesy biologického čištění odpadních vod. Nositeli těchto procesů jsou mikroorganismy, především bakterie, pro něž je organická - čištěná látka zdrojem energie a růstu. Práce se rovněž zabývá zpracováním kalů z různých technologií čištění vod. Jsou zde uvedeny technologie gravitačního zahušťování, flotace a odstředivky kalů. V závěru jsou vysvětleny finální etapy zpracování kalů, jako je skládkování, spalování, zakomponování do stavebních materiálů, kompostování, použití ke hnojení, nebo recyklace. [15]

Směrnice rady 2010/75/EU o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění) nařizuje komisi organizovat výměnu informací mezi členskými státy a průmyslem týkající se nejlepších dostupných technologií, jejich monitorování, vývoj a publikovat výsledky své činnosti. Na základě tohoto nařízení vznikl referenční dokument Nejlepší dostupné technologie pro výrobu železa a oceli – „Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel“ (BAT). Dokument je výsledkem vzájemného předávání informací členských států Evropské Unie, je pravidelně přezkoumáván a v případě potřeby aktualizován. Mohou vznikat nové technologie, nová opatření, která se díky tomuto dokumentu mohou úspěšně zavádět do praxe. Pokud jde o zpracování odpadních vod z koksoven, věnuje se dokument tomuto tématu spíše jen okrajově, nicméně několik statí zde je. Například tento dokument doporučuje použití vodou těsněné stupačky na koksárenských bateriích. Požitím této technologie se sníží úroveň viditelných emisí na 2%. Dále je zde zmíněno hašení koksu. Suché hašení koksu podstatně snižuje potřebu vody pro hašení. U mokrého hašení koksu je vhodné opatřit hasící věž šikmými žaluziemi, které sníží emise páry při hašení a tím i přítok provozní vody. Pro zajištění správného tahu hasící věže je potřeba její odpovídající výška, která je minimálně 30 m. Dále se dokument věnuje například snížení obsahu dehtu v surové vodě před biologickým čištěním. Tato surová voda obsahuje zejména dehet a PAH, které jsou toxické pro mikroorganismy v BČOV. Principy snížení obsahu dehtu v surové vodě jsou gravitační sedimentace a následná filtrace, odstředování surové vody, nebo flotace. Rotační vakuový bubnový filtr obalený dřevěnou moučkou podstatně snižuje obsah PAH v surové vodě. Odpady z filtrací, sedimentací, flotací a odstředování jsou následně recyklovány na koksárenských bateriích. [7]

Jedním ze způsobů odsiřování koksárenského plynu je absorpce sirovodíku, čpavku a kyanidů do SFČV na pračkách sirovodíku a čpavku. Čpavková voda se před biologickým čištěním musí zbavit čpavku. Většina koksoven na celém světě má odháněč čpavku. Účinnost

odháněčů čpavku záleží zejména na množství použitých alkálií- většinou NaOH, dále na konstrukci odháněče a množství použité páry. [7]

Studie suchého hašení koksu a recyklace odpadních vod od autorů Mingjun Shan, Peng Yang, Dawei Pan, Xianyi Zhao, Xue Ao. Ve srovnání s mokrým hašením koksu je technologie suchého hašení schopna zvýšit pevnost koksu M40 o 3-8% a snížit otíravost M10 o 0,3-0,8%. Dále snižuje produkci znečišťujících látek, jako je amoniak, fenoly, kyanidy, atd. Po zavedení technologie suchého hašení koksu nemůže být odpadní voda z BČOV využita k mokrému hašení a nemůže být ani vypouštěna do recipientu. Smyslem této práce je použití membránové technologie, jakožto pokročilé metody čištění odpadních vod, jako navazující proces za BČOV. Výsledkem práce je skutečnost, že standard kvality odpadních vod může být díky této technologii značně zvýšen. Dle bilance kvality a množství odpadních vod v koksárenství bylo zjištěno, že odpadní voda po membránovém čištění může být znovu použita jako cirkulační chladicí voda, což má pozitivní vliv na vodní zdroje a na redukci emisí znečišťujících látek. [1]

Studie čištění odpadních vod z koksárenského průmyslu pomocí fluidizovaných loží od autorů Qiao Wang, Yue Liu, Suqin Li, Wenpeng Wu, Yuexi Zhou, a Daqiang Cang. Nový typ technologie čištění odpadních vod tzv. integrované aerobní biologické fluidizované lože bylo použito k čištění koksárenských odpadních vod. Systém se sestává z anaerobního věžového biofiltru (AF), aerobního třířázového biologického fluidizovaného lože (BFL) a usazovací nádrže s šikmým dnem. Nosič biomasy použitý v BFL byl vyroben z polypropylenu. Poté co byl systém v provozu 30 dnů, výsledky analýz chemické spotřeby kyslíku a amoniakálního dusíku prokázaly jejich pokles o 90% resp. 97,5%. Dle výsledků zkušebního provozu byly identifikovány optimální provozní podmínky. [10]

Na 30. mezinárodní koksárenské pořádané společností ČKS byl publikován příspěvek autorů J. Drabiny, P. Dočkala a K. Lukosze. Byly prezentovány zkušenosti s provozováním BČOV ve společnosti Ispat Nová huť a.s. před a po zavedení odsíření koksárenského plynu. BČOV pracovala jako dvoustupňová na dvoukalovém principu a s částečnou nitrifikací, ale bez denitrifikace. Nově vzniklá potřeba rekonstrukce čistírny byla omezena nedostatkem ploch pro nové reaktory. Po řadě úvah a studií bylo rozhodnuto o aplikaci nové technologie biologické oxidace na nosičích, s níž jsou dobré zkušenosti např. v ZKZ Dillingen, Německo. Práce započaly laboratorními modelovými zkouškami pro selekci nejvhodnějšího typu nosiče. Po výběru nosiče probíhaly poloprovozní zkoušky jak v letním, tak v zimním období po dobu dvou let. Po vyhodnocení poloprovozních zkoušek bylo přistoupeno k rekonstrukci stávající

BČOV. Tato rekonstrukce umožnila bez zvětšení plochy BČOV zvýšit kapacitu čistírny z 37,5 m<sup>3</sup>/hod na 58 m<sup>3</sup>/hod. Návrh úpravy čistírny, laboratorní a poloprovozní zkoušky a následné uvedení do provozu probíhalo v úzké spolupráci se společností Aquachemie Ostrava.[6]

Na 31. Mezinárodní konferenci pořádané ČKS byla přednesena prezentace autorů L. Kosnáč, G. Rusňák, M. Kipikaša s názvem „Sedimentace dehtových látek v procesu zpracování surové fenol-čpavkové vody koksochemie na DZ koksovna ve společnosti US Steel Košice“. Autoři identifikovali faktory s vlivem na zhoršenou sedimentaci dehtu-granulometrie uhelné vsázky (mletí), vlivy hermetizace chemické části koksovny a bezemisní obsazování komor (hydroinjektáž).

Eliminace přemílání uhelné vsázky- bylo provedeno seřízení kladivových mlýnů, výměna opotřebovaných částí, vyčištění sít na mlýnech zanesených dehtovým recyklátem, konstrukční změna kladivových mlýnů. Eliminace vlivu bezemisního obsazování- byl snížen tlak hydroinjektáže z 3,6 Mpa na 3,0 Mpa. Eliminace vlivu na sedimentaci dehtu - byla snížena rychlost hrabla korábu zabudováním frekvenčního měniče elektromotoru pro pohon hrabla. Hermetizace nádrží - přívod médií na samotný spodek nádrží - víření médií, pod přívod média byly instalované žlaby. Další opatření pro zlepšení sedimentace dehtu bylo dávkování aditiv do Stillovy nádrže HK 3 a akumulární nádrže 28. Použitím prvního aditiva FERRAMEEN FWT 9032 se snížený obsah dehtu ve čpavkové vodě nedostavil. Další vyzkoušené aditivum - 1% roztok koagulantu povrchové a odpadní vody KLARAID PC 4000 se byl ověřen laboratorně. Po úspěšném ověření přípravku v laboratoři bylo přistoupeno k provozním zkouškám. [5]

Fenoly v koksárenských odpadních vodách jsou produkovány procesem karbonizace uhlí a zpracováním dehtového kondenzátu. Jejich chemické složení je velice komplexní. Hlavní složky přítomné v koksárenských odpadních vodách jsou oleje a dehty, fenoly, amoniak, thiokyanatany, kyanidy a sulfidy. Z důvodu jejich vysoké koncentrace a toxicity je nutné vícestupňové čištění než je možné je vypustit do městské kanalizace. Účelem této práce je analyzovat moderní metody čištění koksárenských odpadních vod, vyhodnotit jejich použitelnost v souladu s environmentálními požadavky vypouštění odpadních vod do městské kanalizace. [17]

Na konferenci s názvem „Životní prostředí hutnictví železa a hutní druhovýroby“ konané 29. - 30.9.2005 v Novosedlech prezentoval Stanislav Bartusek příspěvek s názvem



„Enviromentální rizika koksárenských vod a možnosti řešení na příkladu koksovny“. Autor zde popisuje dílčí kroky v čištění technologických odpadních Moravskoslezském kraji, na koksovnách Jan Šverma, Svoboda, Mittal a Třinecké železářny. Krajský úřad Moravskoslezského kraje, odbor životního prostředí a zemědělství vydal 15.12.2004 integrované povolení (podle § 13 zákona č. 76/2002 sb., o integrované prevenci a omezení znečištění) pro koksovnu Jan Šverma. Koksovna musela řešit problém určení hlavních zdrojů PAH v odpadní vodě. Na základě zjištěných skutečností bylo navrženo optimální řešení pro eliminaci PAH v odpadních vodách. Hlavní zdroje PAH v odpadních vodách byly identifikovány parní kondenzáty z benzolky, vodní kondenzáty z odlučovačů plynu, vodní kondenzáty z plynojemu a zanesení závadné kanalizace dehtovitými látkami s obsahem PAH v důsledku četných havárií z dřívějších dob. Bylo navrženo řešení vedoucí ke splnění stanovených limitů pro množství PAH v odpadních vodách. Závadné kondenzáty z benzolky byly zavedeny do technologie jemné kondenzace. Závadný kondenzát z odlučovačů plynu byl zaveden do technologie odsíření. Vodní kondenzáty z plynojemu znečištěné těsnicím olejem byly zavedeny do technologie hrubé kondenzace. Do staré závadné kanalizace byly zavedeny splaškové a dešťové vody z prostoru kompresorovny a plynojemu. Relativně nízkými náklady na realizaci bylo umožněno snížit stávající ekologické problémy na koksovně Jan Šverma. [18]

V tomto článku koksárenské odpadní vody čištěny simultánní nitrifikací a denitrifikací (SND) pomocí hybridního biofilmového systému na pevném nosiči. Výsledky ukázaly, že vhodné parametry systému byly důležité pro výkon biodegradačního systému. Naměřený pokles chemické spotřeby kyslíku (CHSK) byl vyšší než 94% a pokles koncentrace amoniakálního dusíku byl větší než 95%. Až na několik případů dosáhlo CHSK vyčištěné odpadní vody úrovně požadovaných limitů vypouštění odpadních vod. Výsledky dále ukázaly, že dostatečný zdroj uhlíku byl významný pro dosažení požadované koncentrace amoniakálního dusíku. Účinnost odstraňování celkového dusíku dosáhla úrovně vyšší než 94%. Úroveň rozpuštěného kyslíku je významný faktor pro SND biodegradaci a jeho vhodná koncentrace je 3,5-4,0 mg.l<sup>-1</sup> přední části reaktoru. Výkon SND systému téměř nebyl ovlivněn úrovní pH. Výsledky ukázaly, že SND systém je vhodným způsobem čištění koksárenských odpadních vod. [16]

## 4 Vodní hospodářství při výrobě koksu

Odpadní vody produkované koksovacími závody představují jeden z největších zdrojů znečištění přírodních vod, do nichž jsou vypouštěny přímo, nebo prostřednictvím městských kanalizačních sítí. Proto je potřebné jim věnovat pozornost, neboť jsou nezanedbatelným faktorem, ovlivňujícím životní prostředí. [11,20]

### 4.1 Složky průmyslových odpadních vod z koksoven

Z průmyslových závodů včetně výroby koksu jsou vypouštěny průmyslové odpadní vody, které zahrnují:

- Odpadní vody splaškové, což jsou vody ze závodních jídelen, kuchyní a podobných zařízení a dále vody používané k hygienickým a podobným účelům.
- Odpadní vody srážkové, odváděné z areálu závodu. Tyto jsou na rozdíl od ostatních srážkových vod odváděných veřejnou kanalizací zpoplatněné. Zpoplatnění je obvykle dáno rozlohou areálu, průměrnou intenzitou ročních srážek a znečištěním povrchu areálu.
- Odpadní vody chladicí. Tvoří často významný podíl z celkového objemu odpadních vod vypouštěných ze závodu. Jsou jen málo znečištěné, a proto je snaha o jejich opětovné využití v závodě (recirkulace).
- Odpadní vody technologické, vznikající přímo při technologickém procesu. V koksovacích závodech tvoří látky v nich obsažené svým množstvím i charakterem nejvýznamnější složku z celkového znečištění. [15]

### 4.2 Zdroje vody pro koksárenství

Pro každý koksovací závod je důležité mít dostatečný zdroj vody, obvykle ji označujeme jako užitkovou, případně provozní. Tato voda slouží na koksovnách především k doplňování vody pro chlazení koksu v hasících věžích, k doplňování chladících okruhů koksochemie, ke zvyšování vlhkosti uhlí na technologické požadavky, k vlhčení uhlí proti prašnosti, k čištění odsávaného uhelného a koksového prachu mokrou cestou, nebo k ředění vody před biologickou čistírnou odpadních vod. Z těchto důvodů se koksovna bez dostatečného, celoročního zdroje vody neobejde. Užitková voda je do koksoven přiváděna obvykle z údolních nádrží, z větších řek, nebo z hlubinných vrtů s dostatečným výkonem.

U koksoven integrovaných v hutních podnicích je možno částečně do okruhů provozní vody přidávat recyklovanou odpadní vodu z těchto podniků. [15,20]

### 4.3 Vznik odpadní vody koksoven

Při vysokoteplotní karbonizaci se uvolňují prchavé látky, které obvykle nazýváme „surovým koksárenským plynem“. Do tohoto plynu se uvolní v průměru 25% uhelné vsázky. Množství a složení tohoto plynu závisí na mnoha vlivech, jako jsou zejména složení uhelné vsázky - obsah vody a obsah prchavých látek v uhelné vsázce, rychlost ohřevu vsázky, konečná teplota procesu. Těkavé produkty opouštějící koksovací komory jsou směsí mnoha plynů a par. Těkavé karbonizační produkty v plynném stavu se ochlazením na normální teplotu rozdělí na dvě fáze. Kapalnou fází tvoří směs dehtu a vody, ve které se rozpustí část čpavku a jiných látek z plynu. V dehtu se rozpustí rovněž část plynných složek. Plynnou fází tvoří surový koksárenský plyn, který naopak obsahuje určitou část dehtu a vodních par. Rozdělení tedy není dokonalé. [3,11]

Obvyklé množství a složení koksárenského plynu opouštějící předlohy koksárenských baterií v suchém stavu jsou uvedeny v následující tabulce.

**Tabulka 1: Složení a množství KP**

Výtěžek ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$ uhlí )	12-25
Hustota ( $\text{Kg} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ )	0,42-0,46
Výhřevnost ( $\text{MJ} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ )	17,4-20,0
H <sub>2</sub> (obj %)	39-65
CH <sub>4</sub> (obj %)	20-42
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (obj %)	2,0-8,5
CO <sub>2</sub> (obj %)	1,0-3,0
CO (obj %)	4,0-7,0
BTX ( $\text{g} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ )	20-30
NH <sub>3</sub> ( $\text{g} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ )	39666
PAH ( $\text{mg} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ )	není k dispozici

C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> jsou uhlovodíky zastoupené především ethylem a ethanem. Další jsou cyklopentadien, propan, butan, acetylen a pentan. Dehtový olej, kyselé a zásadité dehty, těžké uhlovodíky a surové lehké oleje jsou odstraněny jako kapalný produkt během chlazení. Kyslík, dusík a vodní páry také se objevují ve složení surového koksárenského. PAH (např. naftalen, fenantren, benzo(a)pyren), objevují se také dusíkaté sloučeniny (pyridin, HCN, CN<sub>2</sub> a NO<sub>2</sub> a také sloučeniny síry (např. COS, CO<sub>2</sub>, thiofeny). [7]

Lze tedy konstatovat, že hlavním zdrojem technologické odpadní vody na koksovárnách jsou fyzikálně chemické procesy probíhající při karbonizaci uhlí. Kapalnou fázi- směs čpavkové vody a dehtu není možné pro obsah škodlivých látek vypouštět do kanalizace, nebo recipientu. Škodlivé látky je potřeba z ekologických, ale i ekonomických důvodů z vody odstranit. Složení surové čpavkové vody vznikající při karbonizaci je uvedeno v této tabulce. [3,7,11]

**Tabulka 2: Složení čpavkové vody**

NH <sub>3</sub> -celkem	3,5 - 4,5 g.l <sup>-1</sup>
NH <sub>3</sub> -volný	2,5 - 3,5 g.l <sup>-1</sup>
fenoly	1,1 - 2,4 g.l <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	2,7 - 4,0 g.l <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> S	0,2 - 0,4 g.l <sup>-1</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	cca 0,25 g.l <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	cca 1,50 g.l <sup>-1</sup>
SCN <sup>-</sup>	cca 0,30 g.l <sup>-1</sup>
dehtovité látky	max. 5 g.l <sup>-1</sup>
pevné látky	max. 2 % hm.
velikost částic pevných látek	max. 3 mm

## 4.4 Identifikace míst a způsobů znečištění vody

### 4.4.1 Provoz přípravy uhelné vsázky

- Voda z vlhčení uhlí za účelem zvýšení jeho obsahu vody
- Voda z mlžících zařízení k odprášení uzlů pásové dopravy
- Voda pro odsávací zařízení s mokkými odlučovači prachu

[20]

### 4.4.2 Provoz koksárenských baterií

- Voda uvolňující se při karbonizačním procesu
- Čpavková voda zkondenzovaná chlazením koksárenského plynu v předlohách
- Voda dodávána do trysek chlazení předloh
- Emulze čerpaná z jemné kondenzace pro splachování předloh

- Hydroinjektáž, nebo parní injektáž při obsazování komor
- Voda používaná pro těsnění stoupaček
- Voda z hašení koksu
- Voda ke zvlhčení koksového prachu z odprášení

[3,7,9,11,20]

#### **4.4.3 Koksochemický provoz**

- Směs čpavkové vody a dehtu přicházející z koksárenských baterií k separaci v nádržích Still
- Čpavková voda přitékající z chlazení předloh koksárenských baterií separovaná z nádrží Still
- Dehtová emulze z chlazení koksárenského plynu na primárních chladičích
- Směs čpavkové vody a dehtu pro zkrápění PCH
- Kondenzát z odvodňování dehtu
- Kondenzát z plynových rozvodů
- Kondenzát z těles turbín
- Dehtový kondenzát z mechanických, nebo elektrostatických odlučovačů dehtu
- Voda z destilace benzolu
- Dehtový kondenzát z chlazení na koncových chladičích
- Kondenzát z vodní páry při vypírání sirovodíku a čpavku
- Ředící voda k úpravě parametrů před BČOV
- Oběhová chladicí voda

[3,7,11,20]

## 5 Příprava vsázky

### 5.1 Stručný popis provozu

Provoz přípravy vsázky na koksovnách zahrnuje zejména vykládku a skladování koksovatelného uhlí, úpravu a mletí jednotlivých druhů uhlí, míchání uhelné vsázky a její dopravu do uhelných věží. Způsob vykládky, skladování a odběr uhlí ze skladu musí být prováděn tak, aby nemohlo docházet k nežádoucímu mísení různých druhů uhlí. Skladování a kontrola uhlí musí být prováděny v souladu s ČSN 44 1315 Skladování tuhých paliv. V zimním období se provozují zařízení pro rozmrazování železničních vagónů s uhlím. [2,11,20]

### 5.2 Recyklace

Příprava vsázky pro koksárenské baterie kromě přípravy uhlí zahrnuje jak recyklaci odpadů z tohoto provozu, tak recyklaci z ostatních provozů koksovny. Z koksárenských baterií se zde zpracovává tzv. bulové uhlí a koksový prach z třídíren koksu. Z procesu čištění koksárenského plynu a fenolčpavkové vody se zde zpracovává dehtový recyklát a kaly z biologické čistírny odpadních vod, které se přidávají do vsázky. [11]

### 5.3 Voda na provezech přípravy vsázky

Při přípravě vsázky se používá provozní voda z řádu k vlhčení uhlí na požadovaný obsah vody, který je obvykle 10%. Navýšení obsahu vody v uhlí je prováděno z technologických důvodů pouze na bateriích s tlačným provozem. Navyšování zvlhčení uhlí pro baterie se sypným provozem nebývá obvykle prováděno. Dávkování vody do vsázky je prováděno v automatickém režimu na základě požadované vlhkosti. Uhlí přivážené v železničních vozech má obvykle obsah vody nižší. Dále se používá provozní voda pro mlžící zařízení k odprášení dopravních uzlů pásů. Pro odlučování prachu z mletí uhlí se používá odsávací zařízení s mokkými odlučovači prachu. Voda z těchto odlučovačů je přečerpávána do hasící jímky pro hašení koksu, uhelný kal je vyhrabáván a přidáván do vsázky. Úkapy vody z povrchových zásobníků jsou rovněž shromažďovány a přečerpávány do jímek hasících věží koksárenských baterií. Tato voda znečištěna uhelným prachem obvykle není analyzována. Veškerá odpadní voda z provozu přípravy vsázky je tedy recyklována. [7,11,20]

## 6 Koksárenské baterie

### 6.1 Stručný popis provozu

Koksárenská baterie je zařízení, ve kterém se vyrábí koks vysokoteplotní karbonizací ze směsi uhlí vhodného složení. Kromě výroby koksu slouží rovněž k zachycení plyných, kapalných a pevných produktů koksovacího procesu. Samotná koksárenská baterie je tvořena soustavou jednotlivých komor vytápěných koksárenským, nebo směsným plynem na teplotu 1100°C. Počet komor jedné koksárenské baterie může být velmi odlišný dle použitého typu technologie. Pohybuje se obvykle v rozmezí 50-90 komor na jednu koksárenskou baterii. Koksárenské baterie jsou dále vybaveny zařízením pro její obsluhu, což jsou především: velín, zařízení pro odvádění a chlazení koksárenského plynu, zařízení pro otop baterie, plnicí a výtlačné stroje, vodící a hasící vozy, zařízení pro hašení koksu, odprášení koksové strany. [7,9,11]



Obr. 1: Detail koksárenské baterie- jednotlivé komory uzavřené pecním dveřmi [13]

#### 6.1.1 Baterie s pěchovaným provozem

U koksárenských baterií s pěchovaným provozem je nutno z uhlí upěchovat hranol o rozměru a tvaru odpovídajícímu parametrům komory. Před pěchováním je nutno zvlhčit vsázku na obsah vody obvykle 10% z důvodu, aby se hranol upěchovaného uhlí při obsazování komory nerozpadl. Před plněním prázdné komory jsou pecní dveře z koksové strany uzavřeny, plnění komory probíhá vsunutím uhelného hranolu přes otevřené pecní dveře ze strojní strany. [7,11,20]



### 6.1.2 Baterie se sypným provozem

U koksárenských baterií se sypným provozem není potřeba zvlhčovat vsázku jako je tomu u baterií s pýchovaným provozem. Připravená směs uhlí se do jednotlivých komor plní shora, gravitačně přes plnicí otvory. Před plněním jsou pecní dveře ze strojní i koksové strany uzavřeny. Plnění komor zajišťuje plnicí vůz. Po naplnění komory je úroveň uhlí v komoře upravená srovnávací tyčí. [7,11,20]

## 6.2 Voda na koksárenských bateriích

### 6.2.1 Chlazení předloh

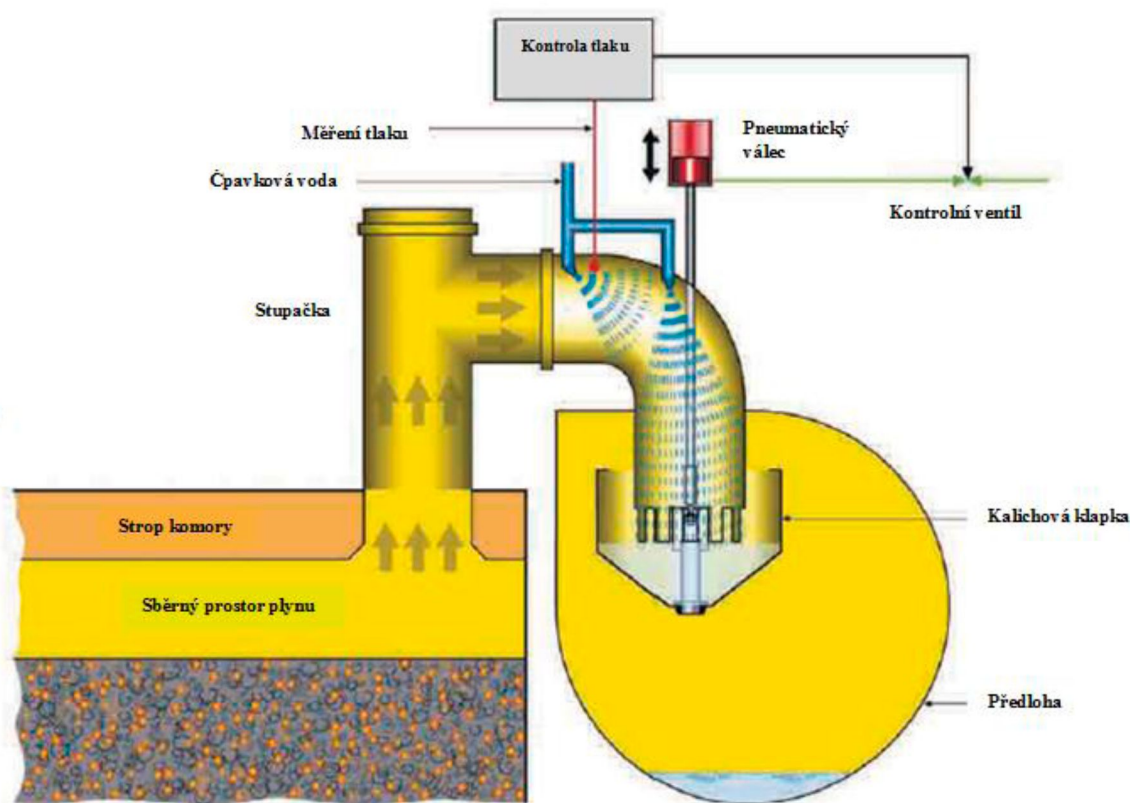
Chlazení předloh koksárenských baterií je důležitým technologickým procesem. Koksárenský plyn o teplotě 750 - 850°C vystupuje z komor koksárenské baterie stoupačkami do předlohy. Stoupačky, předloha a odsávací potrubí slouží k odvodu karbonizačních plynů z koksovacích komor k jejich dalšímu zpracování na chemické části koksovy. Koksárenský plyn je ve stoupačkách a v předlohách zkrápen čpavkovou vodou o teplotě 70 - 80°C. Chlazení předloh na uvedenou teplotu je nazýváno hrubá kondenzace. Chlazení předlohy má několik účelů:

- Zabránění destrukci předlohy vysokou teplotou plynu
- Zchlazení koksárenského plynu na teplotu 80 - 90°C, což je teplota vhodná k dalšímu zpracování plynu
- Kondenzace vody a dehtových podílů z plynu
- Vyloučení dehtového kalu obsahujícího uhelný prach a grafit
- Prudký pokles teploty surového plynu, a tím i pokles objemu plynu o cca 45%
- Homogenizaci složení koksárenského plynu

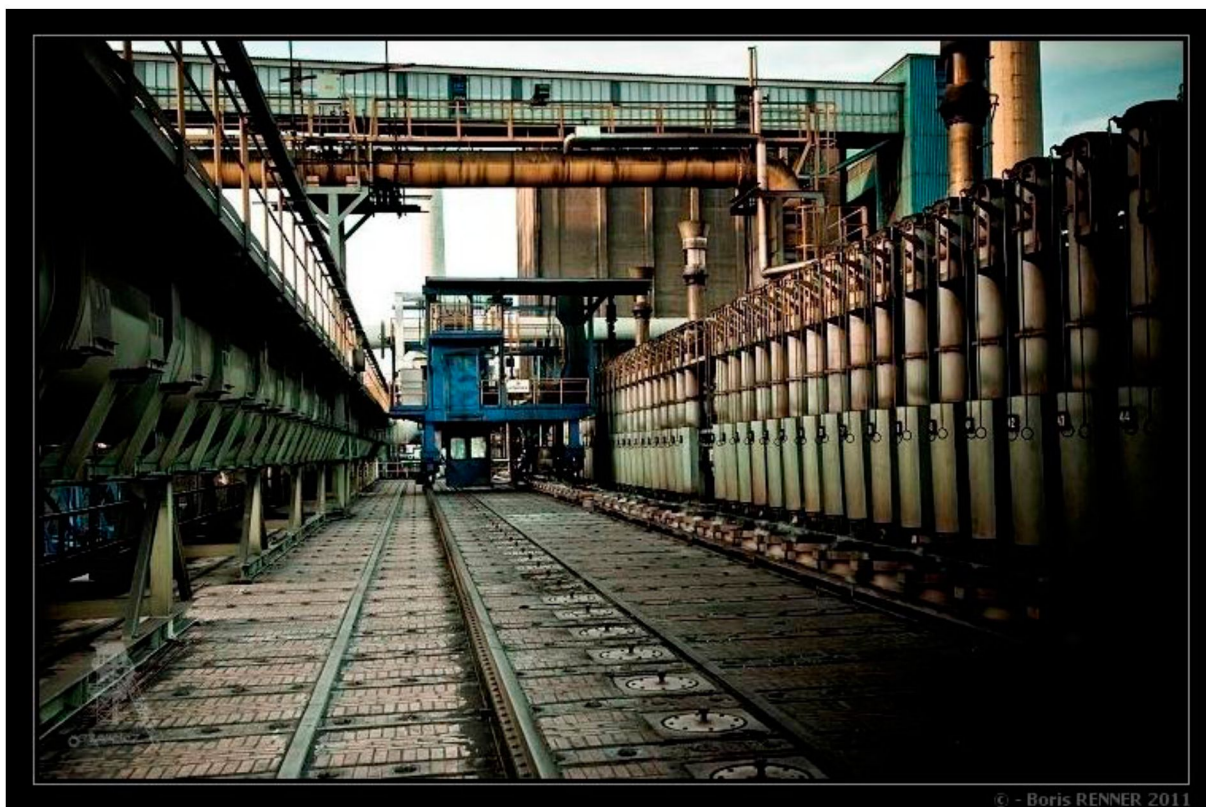
Předlohy jsou vybaveny zařízením pro vyhrabávání dehtových kalů, které umožňuje čištění předlohy. Dále jsou předlohy vybaveny dehtovou skříní. Ta umožňuje odtok surové vody. Dehtová skříň je opatřena sítí pro zachytávání pevných úsad z předloh. Pro situace, kdy plyn z koksárenské baterie není odsáván - například výpadky turbín, jsou předlohy opatřeny vypouštěcími komíny - tzv. polnicemi. Polnice jsou opatřeny zapalovacími hořáky, které zapálí neodsátý koksárenský plyn z předlohy.

Pro částečné rozpouštění úsad v předlohách je do předloh zaveden dehtový kondenzát z primárních chladičů jemné kondenzace. Přímým chlazením plynu v předlohách se část

chladicí čpavkové vody odpaří, takže objem odsávaného plynu přepočteného na normální podmínky je větší, než objem plynu do předloh vstupujícího. Pára tvoří  $\frac{1}{2}$  objemu plynu odcházejícího z předloh. Dostatečné množství chladicí čpavkové vody pro předlohy zajišťují čerpadla z provozů kondenzací. V případě výpadku elektrické energie jsou elektrická čerpadla na kondenzacích zálohována výkonnými Diesellovými čerpadly pro chlazení předloh. Příklad systému chlazení předloh je znázorněn na obrázku 1. [3,9,11,20]



Obr. 2: Detail chlazení koksárenského plynu ve stupačce. [3]



Obr. 3: Strop koksárenské baterie- vlevo předloha, vpravo stupačky [13]

### 6.2.2 Těsnění stoupaček

Hydraulické těsnění vík stoupaček slouží k zamezení úniku emisí surového koksárenského plynu do ovzduší. V zásadě je toto těsnění tvořeno prstencovým žlabem, trvale napájeným vodou. Výška hladiny v uzavěru je řízena přepadem a regulací přítoku vody do uzavěru. Do prstencového žlabu jsou ponořeny límce vík stoupaček. Jednotlivé uzavěry jsou napájeny užitkovou vodou. Voda odtékající ze stoupaček odtéká samospádem do sběrné nádrže, odkud je čerpadly přečerpávána zpět pro těsnění stoupaček. Cirkulující voda se postupně nasytí nečistotami z koksárenského plynu. Nasycená se přečerpá do předlohy a do nádrže se doplní čerstvá užitková voda. Během cirkulace dochází k částečnému odparu vody. Odpařené množství vody je doplňováno do nádrže přes ventil, ovládaný plovákem. Dříve se tato metoda těsnění stoupaček neprovozovala, což mělo za následek únik emisí do ovzduší. [3,9,20]

### 6.2.3 Parní injektáž, hydroinjektáž.

Parní injektáž respektive hydroinjektáž jsou dalšími zařízeními, které slouží zejména ke snížení emisí do ovzduší, v tomto případě při obsazování komor. Obě tyto injektáže fungují tak, že při obsazování komory těsně před jejím otevřením se dá zařízení do provozu. Jde o trysky umístěné ve stoupačkách tak, aby přivedená voda, respektive pára zabránila

úniku plynů z obsazované komory do atmosféry strháváním plynu do stoupaček. V případě použití hydroinjektáže se použije surová voda z kondenzace, v případě parní injektáže se použije vysokotlaká pára. Hydroinjektáž, resp. parní injektáž jsou dalším omezením zdrojů úniku emisí do ovzduší. Oba tyto systémy ale zvyšují obsah vody v koksárenském plynu, neboť je voda i pára následně zchlazena a zkondenzována v předloze. [3,5,9,20]

## **6.2.4 Hašení koksu**

Hašení koksu je další důležitá operace při výrobě koksu. Žhavý koks po vytlačení z komory je potřeba co nejrychleji zchladit, neboť při styku s atmosférou začne ihned hořet. Teplota koksu při vytlačování z komor je cca 1000 - 1100°C, požadovaná teplota koksu po zchlazení je 100 - 200°C. Pro hašení koku se používají 2 různé technologie - mokré hašení koksu a suché hašení koksu. [3,7,9,11,20]

### **6.2.4.1 Mokré hašení koksu**

Žhavý koks o teplotě 1000 - 1100°C je z komor koksárenské baterie vytlačován pístem přes vodící vůz na korbu hasícího vozu. Hasící vůz ihned po vytlačení veškerého koksu z komory zajede pod hasící věž, kde je žhavý koks zkrápěn velkým množstvím vody po dobu cca 1-2 minut. Při tomto ochlazování koksu vznikne velké množství vodní páry obsahující koksový prach. Část páry a koksového prachu je zachycován v odlučovači hasící věže a splachován do záchytné vany pod hasící věží. Voda, která se při hašení koksu neodpaří, ztéká rovněž do záchytné vany pod hasící věží. Odpařenou vodu z hašení koksu je potřeba doplňovat. Spotřeba vody pro doplňování činí cca 0,5-0,7 m<sup>3</sup>/tunu vyrobeného koksu. Ochlazený koks se na hasícím voze nechá cca 2 minuty odkapat. Po odkapání vody do záchytné vany hasící věže je koks převezen a vyklopen hasícím vozem na koksovou rampu, kde se nechá ležet cca 20 minut k odpaření vody z hašení koksu. Voda ze záchytné vany pod hasící věží odtéká do usazovacích jímek. Do těchto jímek je rovněž přiváděná voda z provozu přípravy vsázky a třídíren koksu. Odsazená voda je použita zpět k hašení koksu, odsazený kal je vyhrabáván vyhrabávacím zařízením a po odsazení vody je přepravován na provoz přípravy vsázky k recyklaci, nebo na provoz aglomerace vysokých pecí k dalšímu využití. [3,7,9,11,20]

### **6.2.4.2 Suché hašení koksu**

Pro suché hašení koksu není používána voda, ale obvykle inertní plyn. Dříve se získával tím, že se při prvním chlazením vzduchem spálí malá část koksu. V současné době je používán nejčastěji dusík. Žhavý koks je z komor vytlačován do kontejneru, který je

přemístěn do uzavřené komory. V této komoře je koks promýván - ochlazován netečným plynem. Ohřátý plyn pak odevzdá své teplo v parním kotli a vyrábí se tím pára. Ohlazený plyn je opět použit pro suché hašení. Proti mokrému hašení koksu je technologie finančně náročnější, výhodou je pak vyrobený koks o velice nízké vlhkosti a využití odpadního tepla žhavého koksu k výrobě páry. Z tuny žhavého koksu lze získat až 0,4t přehřáté páry o teplotě 350°C. Vyrobená pára je používána pro potřeby koksovny a šetří tím přívod páry z externích zdrojů. Suché hašení koksu se využívá především v oblastech Sibiře, Ukrajiny, Polska, kde je v zimním období vlivem velice nízkých venkovních teplot mokré hašení velmi problematické, mnohdy nemožné. [3,7,9,11,20]

## **6.2.5 Odprášení koksové baterie**

Odprášení koksové baterie zajišťuje odsávání znečištěné vzdušiny, která vzniká při vytlačování koksu. Množství uvolněného prachu při vytlačování koksu je cca 1-1,5 kg na tunu vyrobeného koksu. Odsávaná vzdušina proudí z výtlačného vozu přes převáděcí vozík do předlohy odprašování a odtud je propojovacím potrubím vzdušina odsávána do odprašovací stanice, kde je suchou cestou, průchodem přes tkaninu hadicových filtrů, zbavená strženého koksového prachu a pak vyfukována do ovzduší. Odloučený koksový prach se jímá do zásobníků. Ze zásobníků je přemísťován do míchacího zařízení, kde je zvlhčen na cca 10% vlhkosti. Po zvlhčení je prach opět přepravován na provoz přípravy vsázky k recyklaci, nebo na provoz aglomerace vysokých pecí k dalšímu využití. [3,7,9,20]





Desorption - desorbce  $H_2S/NH_3$ , Waste Water - odpadní voda, Claus Plant - Clausův reaktor, Sulphur - Síra. [9]

## 7.2 Separace dehtu a hrubých nečistot

Separace dehtu, hrubých mechanických nečistot a čpavkové vody je prováděna na technologických souborech kondenzace. Kondenzace je soubor zařízení, sloužících pro chlazení koksárenského plynu a zpracování dehtového kondenzátu. Technologie se sestává ze vzájemně navazujících procesů, které slouží k úpravě vlastností kondenzátu, plynu, čpavkové vody a dehtu, aby je bylo možno dále zpracovat v navazujících provozních souborech. Provozy kondenzací jsou obvykle rozděleny do dvou částí, které se nazývají hrubá kondenzace a jemná kondenzace, nebo mohou tvořit jeden celek. Hlavním procesem oddělení dehtu, mechanických nečistot a vody z koksárenského plynu je jeho zchlazení, jehož důsledkem je kondenzace. Hlavním procesem oddělení mechanických nečistot, dehtu a vody je sedimentace. [8,9,11]

### 7.2.1 Popis technologie hrubé kondenzace

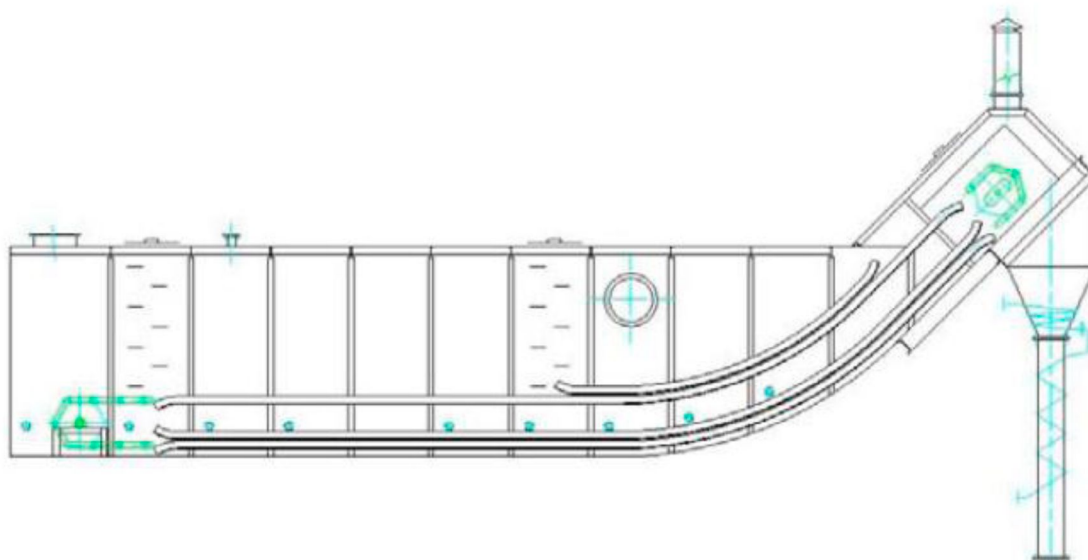
Surový koksárenský plyn o teplotě 750 - 850°C vychází stoupačkami z jednotlivých komor koksárenských baterií do předlohy, kde se zchladí cirkulující čpavkovou vodou na teplotu cca 80 - 120 °C. Při tomto zchlazení koksárenského plynu zkondenzuje cca 50% dehtu. Takto zchlazený surový koksárenský plyn je odsáván turbodmychadly přes regulační klapu sacím potrubím k dalšímu zchlazení v primárních chladičích jemné kondenzace. Směs čpavkové vody a dehtu odchází z předlohy přes dehtovou skříň do hrubého odlučovače dehtového kondenzátu - korábu, kde se oddělí hrubé mechanické nečistoty. Dále je čpavková voda přivedena do rozdělovače dehtového kondenzátu, kde se na základě rozdílných hustot oddělí dehet a čpavková voda. Dehet odchází k dalšímu zpracování, čpavková voda zbavena dehtu je čerpána opět na chlazení předloh. Čpavková voda, která přepadá z rozdělovače dehtového kondenzátu, je přečerpávána k dalšímu čištění. Tato technologie je bez velkých změn provozována již řadu let. Používá se u starších i nových koksoven. [3,8,9,11]

### 7.2.2 Odlučovač dehtových kalů (koráb)

Koráby slouží především k separaci hrubých mechanických nečistot ze směsi čpavkové vody a dehtu přicházející z předloh koksárenských baterií, které by v následující technologii zanášely potrubí, nádrže a další zařízení. Koráby jsou ležaté nádoby hranolového tvaru, které přecházejí v nepravidelný čtyřstěn vybíhající šikmo vzhůru pod úhlem 30-40 stupňů, ukončeny dvěma výsypkami. Uvnitř korábu se nachází hrabicový transportér - hrablo



opařené lištami, které seškrabávají odloučený kal ze dna nádrže do otápěných výsypek. Z otápěných výsypek přepadá kal do připravených kontejnerů, kde tento vynesení materiál nazýváme dehtový recyklát. Ten je následně přepravován a zpracováván na provozech přípravy vsázky. Pohon hrablového dopravníku obstarává elektrický motor s převodovkou a řetězový převod. Dimenzování nádrže souvisí zejména s množstvím dehtového kondenzátu, obvykle je to 75 - 100m<sup>3</sup>. Směs čpavkové vody a dehtu odchází z korábu zbavena hrubých mechanických nečistot samospádem do rozdělovače dehtového kondenzátu. Rovněž tato technologie je bez podstatných změn provozována řadu let bez podstatných změn. [3,8,9,11]

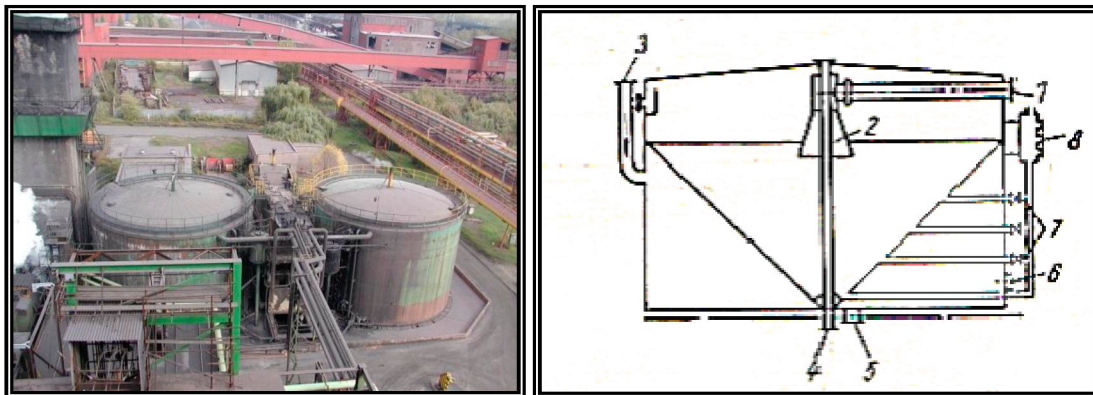


Obr. 5: Odlučovač dehtových kalů [4]

### 7.2.3 Rozdělovač dehtového kondenzátu

Rozdělovač dehtových kondenzátů tvoří velkoobjemová vertikální válcová nádoba. Pro oddělení dehtu a čpavkové vody se v současné době používá výhradně nádrž typu Still. Nádrž je tvořena vnitřní kuželovou částí a vnější souosou válcovou částí. Směs čpavkové vody a dehtu z korábů přichází shora do vnitřní části, zde dojde k oddělení dehtu, který se shromažďuje ve spodní části kuželové části a dále čpavkové vody, která přetéká z vnitřní části shora do vnější válcové části. Rozdělovací efekt probíhá pod hydrostatickým tlakem kapalin při teplotě 70 - 80 °C ve vnitřní kuželovité části. Potřebné teplo k udržení teploty je dodáváno převodem tepla z vnější válcové do vnitřní kuželové části. Ze spodní části válcové části se odčerpává čpavková voda zpět na zkrápění pro chlazení plynu v předlohách na koksárenské baterie. Z horní části válcové části je odtahována přebytečná čpavková voda, která přetéká přes vyrovnávací nádrž do mezioperačních nádrží. Ze spodní části vnitřní kuželové části je odváděn dehet do mezioperační nádrže. Kvalitu rozdělení čpavkové vody a dehtu je možno

kontrolovat v kontrolních kohoutech vnitřní kuželové části, nastavovat výškou hradítka přepadu dehtu, která se seřizuje na základě laboratorní analýzy obsahu vody v dehtu, která by neměla překročit 5%. Další technologie, která se dlouhá léta nezměnila. Pro zlepšení separace dehtu a čpavkové vody se do vstupu směsi mohou dávkovat moderní aditiva, např. FERROMEEN FWT 9032 na koksově v Košicích. [3,5,8,11]



Obr. 6: Rozdělovač dehtového kondenzátu Still [3]

Popis Obr. : 1 – vstup směsi čpavkové vody a dehtu z korábu; 2 – vyrovnávací zvon; 3 – přepad čpavkové vody; 4 – výstup dehtu; 5 – odkalování z prostoru čpavkové vody; 6 – odtok čpavkové vody na chlazení předloh; 7 – kontrolní a vzorkovací kohouty hladiny dehtu; 8 – Hradítka pro regulaci kvality dehtu.

#### 7.2.4 Písková filtrace

Dalším stupněm separace dehtu, mechanických nečistot a částečně PAH ze čpavkové vody je písková filtrace. Bývá obvykle zařazena před vstupem čpavkové vody na odsíření. Nečistoty jsou zachytávány na pískovém loži pískového filtru. Separované škodliviny jsou cyklicky odváděny do provozu jemné kondenzace. Konstrukce a princip funkce pískových filtrů je poměrně jednoduchá, používá se již řadu let bez podstatných změn. [3,11]

#### 7.2.5 Popis technologie jemné kondenzace

Koksárenský plyn ochlazený v předlohách přichází na kondenzaci do primárních chladičů, přičemž k dílčímu ochlazení dochází již během jeho dopravy v sacím potrubí. V primárních chladičích (PCH) je plyn nepřímo protiproudě ochlazen pomocí oběhové chladicí vody z teploty 80°C na 20 - 25 °C. Plyn je po průchodu primárními chladiči odsáván turbodmychadly k dalšímu zpracování a čištění. Při zchlazení surového koksárenského plynu v primárních chladičích vzniká dehtový kondenzát, který odtéká do sběrné nádrže dehtového

kondenzátu. Tento kondenzát je přečerpáván do předloh koksárenských baterií k rozpouštění úsad v dolní části předlohy. [3,8,9,11]

## 7.2.6 Primární chladiče koksárenského plynu

Primární chladiče lze rozdělit na 2 základní typy. Jsou to chladiče s přímým chlazením plynu, nebo nepřímým chlazením plynu. Chladiče s přímým chlazením plynu se již nepoužívají, neboť chladicí voda při styku s KP na sebe navázala nečistoty, zejména kyanidy a naftalen, které se následně uvolňovaly z vody v chladících věžích a zamořovaly okolní ovzduší. V současné době se tedy používají primární chladiče s nepřímým chlazením.

Koksárenský plyn o teplotě 80°C je přiveden do horní části primárního chladiče, proudí mezitrubkovým prostorem chladiče dolů, přičemž odevzdá své teplo oběhové chladicí vodě procházející v trubkovnici. Zchlazený koksárenský plyn o teplotě 20 - 25°C odchází z PCH k dalšímu čištění k turbíně. Chladicí oběhová voda je přivedena do dolní části PCH. Prochází primárním chladičem v trubkách nahoru, odebere teplo koksárenskému plynu a ohřátá odchází do chladících věží k zchlazení. V běžném provozu dochází k zanášení mezitrubkového prostoru dehtovitými a naftalenovými úsady, což zhoršuje účinnost chlazení plynu. Těchto úsad je možno se zbavit dvěma způsoby. Do primárního chladiče se uzavře přívod chladicí vody, chladič se prohřeje horkým plynem, úsady se rozpustí a odtéčou z chladiče. Tato metoda má však negativní vliv na výslednou teplotu plynu za chladiči. Modernější způsobem je kontinuální zkrápění mezitrubkového prostoru směsí čpavkové vody a dehtu. Směs se připravuje z dehtu a čpavkové vody z mezioperačních, nebo zásobních nádrží kondenzace, smíchá se na výtlačku čerpadel dehtu a čpavkové vody opatřenými frekvenčními měniči. Směs zkrápí a rozpouští úsady a odtéká spolu s kondenzátem z chladiče do jímky dehtového kondenzátu, která může být konstrukčně stejného provedení jako koráb. Odtud je emulze přečerpávána na předlohy KB k rozpouštění úsad v předloze. Chlazení plynu na primárních chladičích má několik důsledků. Zchlazením plynu se sníží obsah dehtu z cca 60 g/m<sup>3</sup> na 3-4 g/m<sup>3</sup>, sníží se obsah vody a obsah naftalenu v plynu. Snížením teploty plynu se sníží jeho objem, který pak mohou turbíny odsát. Snížením teploty plynu před turbínou se sníží i teplota plynu za turbínou, což snižuje nároky na koncové chlazení plynu. [3,8,9,11]



Obr. 7: Primární chladiče [4]

## 7.3 Turbovna

Zařízení turbovny - dmychadla jsou důležitou součástí koksochemických provozů. Slouží k odsávání koksárenského plynu z koksárenských baterií a k jeho dopravě přes jednotlivá zařízení provozu koksochemie do plynového rozvodu. Dmychadla mohou být poháněna elektrickým motorem neb parní turbínou. Z hlediska výskytu vod je na turbovnách používána chladicí oběhová voda pro nepřímé chlazení oleje k mazání ložisek soustrojí. K odlučování dehtové mlhy z koksárenského plynu jsou součástí objektu turbovny elektrostatické odlučovače dehtu. [3,8,11]

### 7.3.1 Elektrostatické odlučovače dehtu (elektrofiltry)

Koksárenský plyn v prostoru turbodmychadel obsahuje malé množství dehtu - tzv. dehtovou mlhu. Dehtová mlha vzniká v předlohách a primárních chladičích, kde se sráží dehet různé velikosti. Dehet nepatrné velikosti, pod  $0,3\ \mu\text{m}$  tvoří v plynu mlhu, která je dále unášena proudem koksárenského plynu. Na tak nepatrné částice nepůsobí gravitace a jejich pohyb se řídí zákony pohybu molekul. Dehtovou mlhu je potřeba z koksárenského plynu odstranit z důvodů:



- Odstranění dehtu z plynu zlepšuje kvalitu KP a umožňuje další chemické čištění a zpracování
- Vylučování dehtu na benzolových pračkách zhoršuje kvalitu pracovního oleje a jeho schopnost vypírání benzenových uhlovodíků.
- Zlepšuje výtěžnost dehtu.

[3,8,11]

### 7.3.2 Principy odstraňování dehtové mlhy

Ochlazováním plynu v předlohách a primárních chladičích se sráží dehet ve formě kapek různé velikosti. Dehet nepatrné velikosti, pod  $0,3\ \mu\text{m}$ , tvoří v plynu mlhu, která je volně unášena proudem KP. Na tak nepatrné částice nepůsobí zemská gravitace, jejich pohyb se řídí zákony pohybu molekul. Nejběžnější zařízení pro oddělování dehtové mlhy z KP jsou elektrostatické odlučovače dehtu (elektrofiltry). Principem elektrostatického odlučování je nabíjení heterogenních částic v ionizovaném prostředí a jejich transport vlivem elektrického pole k srážecí elektrodě. Částice dehtové mlhy se ionizují v části o nejvyšší intenzitě, tedy u elektrody s malým povrchem, dostávají elektrický náboj a jsou velkou rychlostí přitahovány k elektrodě s velkým povrchem, narážejí na ni a stékají po jejím povrchu. Kondenzát separovaný v elektrofiltrech je zpracován na provezech jemné kondenzace. Tato technologie se bez větších změn používá mnoho let a je součástí každé koksovny. [3,8,11]

## 7.4 Separace čpavku a sirovodíku

Technologie odstraňování čpavku z odpadních vod koksoven se v posledních letech podstatně změnila. Dříve byla čpavková voda z koksoven jediným zdrojem čpavku, do počátku výroby syntetického čpavku z vodíku a dusíku.

Technologie separace čpavku z odpadní vody párou kombinovaná se separací čpavku z koksárenského plynu pomocí kyseliny sírové za účelem výroby síranu amonného v sytičích je na mnoha koksovnách stále ještě používána. Zejména v posledních dvaceti letech se od výroby síranu amonného upouští zejména z důvodu rentability provozu. V současné době je používáno několik nových způsobů separace čpavku a sirovodíku z odpadních vod, obvykle kombinované s odsířením a odčpavkováním koksárenského plynu. [3,8,11]

### 7.4.1 Odsíření a odčpavkování koksárenského plynu (OOKP)

Stále rostoucí požadavky na ekologii nutí koksárenský průmysl konstantně snižovat své emise. Ve zpracování koksárenského plynu jde zejména o snížení obsahu sirovodíku ve vyčištěném KP, kde česká legislativa stanovuje limit  $500 \text{ mg.m}^{-3}$ . Spalování paliv s obsahem síry má za následek vznik kyselých dešťů. Limit pro obsah čpavku ve vyčištěném plynu není legislativou stanoven. Tento limit si obvykle stanovuje každá koksovna ve svých vnitřních předpisech individuálně, nejčastěji v rozmezí  $20\text{--}100 \text{ mg.m}^{-3}$ . Všechny koksovný se snaží čpavek z KP co nejlépe separovat pro jeho nežádoucí, silné korozivní účinky s přímým vlivem na životnost technologických zařízení. [3,8,11,20]

### 7.4.2 Vypírání sirovodíku a čpavku z koksárenského plynu

Pro čištění plynu od sirovodíku a čpavku je používáno několik nových způsobů. Způsoby můžeme rozdělit podle použití tlaku na nízkotlaké a vysokotlaké, podle způsobů odsířování na mokré odsířovací procesy a absorpční procesy. Příklady odsíření KP a jeho charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 3. [7]

**Tabulka 3: Způsoby odsíření a odčpavkování KP**

Mokrý oxidační proces	Popis	Název	Popis absorpčního procesu
<b>Stredford</b>	$\text{H}_2\text{S}$ se vypírá z KP roztokem $\text{Na}_2\text{CO}_3$ a získá se elementární $\text{S}^0$ při využití $(\text{VO}_3^-)$ , vanadičnanu jako meziprojektu. Regenerace vypírací kapaliny se provádí provzdušňováním ( $\text{O}_2$ ) při použití kyseliny antrachion-disulfonové	Carl-Still, Diamex Nebo ASK*	$\text{H}_2\text{S}$ se vypere z KP roztokem čpavku: Roztok pochází z vypírání čpavku. $\text{H}_2\text{S}$ a $\text{NH}_3$ jsou strhávány z vodného roztoku parou a páry se vedou na Clausův způsob zpracování, nebo na výrobu $\text{H}_2\text{SO}_4$
<b>Takahax</b>	Podobný procesu stredford, až na to, že jako meziprojekt pro regeneraci se používá 1,4 nafto-chinon 2-sulfonová kyselina	Vakuová Karbonizace	$\text{H}_2\text{S}$ a též $\text{HCN}$ a $\text{CO}_2$ jsou zpírány z KP roztokem $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nebo $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Varianta s $\text{K}_2\text{CO}_3$ umožňuje vyšší koncentraci uhličitánu. Vypírací kapalina se regeneruje na koloně při vysoké teplotě a nízkém tlaku ( $0,12\text{--}0,14$ barů). Kyselé plyny jsou z kapaliny strhávány a mohou být upraveny Clausovým způsobem, nebo v závodě na výrobu $\text{H}_2\text{SO}_4$

<b>Thylox</b>	Thioarsemičnan Na (Na <sub>4</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) váže sirovodík (H <sub>2</sub> S) a regeneruje se za použití kyslíku. Získá se elementární síra	Sulfbian	KP se vypírá s MEA (monoetanolaminem). Nejdříve je třeba odstranit NH <sub>3</sub> před odstraněním H <sub>2</sub> S se strhává z roztoku MEA za použití páry a může se dále zpracovat Clausovým způsobem, nebo na výrobu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Nerozpustné sloučeniny organické síry se odstraní jako pevný odpad.
<b>Perox</b>	Plyn se vypepre roztokem čpavku. Pro oxidaci síry se použije parabenzochinon a regenerace vypírací kapaliny se provede pomocí kyslíku	Desulf	Ve skutečnosti stejně jako proces ASK, ale NH <sub>3</sub> se odstraní z par NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> S v zahušťovači provede za vzniku (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Fumax-Rhodact</b>	H <sub>2</sub> S se oxiduje kyselinou pikrovou ve fázi Fumaks a získá se elementární síra. Kyanidy se získají ve fázi Rhodax		

\*ASK= Ammonium sulfid Kreislauwascher

V Evropě je nejběžnější používanou technologií odsíření používán proces s názvem ACK. Jeho výhodou je, že není potřeba vysokotlakého způsobu vypírání, která je energeticky náročnější, než nízkotlaký způsob vypírání. Další výhodou je použití čpavkové vody jako vypíracího roztoku sirovodíku a čpavku z KP. Čpavková voda je na koksovnách snadno dostupná a tedy i levná. Dále se touto metodou ze čpavkové vody separují i kyanidy a zbytky PAH. Není nutno používat drahé chemikálie uvedené v tabulce 3, jejichž následná likvidace je mnohdy problematická. Na obrázku č.7. je znázorněn princip odsíření a odčpavkování čpavkové vody a dehtu, proces ACK. [7]

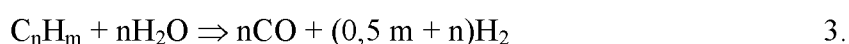
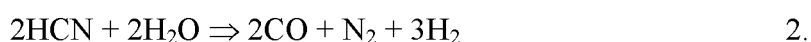




zbytku sirovodíku a čpavku. Takto odsířený a odčpavkovaný KP obvykle odchází do procesu vypírání BTX.

Vypírací roztok- čpavková voda o teplotě 25-30°C zbavená mechanických nečistot dehtu a naftalenu je přivedena do horní části druhé čpavkové pračky. Protéká gravitačně pračkou do dolní části odkud je postupně čerpána do horní části první čpavkové pračky, po průchodu první čpavkové pračky je roztok čerpán do horní části sirovodíkové pračky, opět protéká gravitačně pračkou. Ve čpavkové vodě se postupně v pračkách rozpouští sirovodík a čpavek obsažený v KP. Nasycený vypírací roztok je čerpán do odháněčů čpavku a sirovodíku. Na těchto odháněčích se horkou párou z vypíracího roztoku odežene sirovodík a čpavek. Vyvařená čpavková voda odchází z provozu odsíření ke zpracování na BČOV. Cirkulující roztoky z odháněčů sirovodíku a čpavku jsou čerpány opět k absorpci na pračkách.

Horké páry nasycené sirovodíkem a čpavkem jsou přivedeny do horní části Clausovy pece. Řízeným spalováním těchto par při teplotě cca 1140°C. Přítomný čpavek je z části spálen, a zbytek se katalyticky rozštěpí na vodík a dusík. Kyanovodíky a uhlovodíky podléhají štěpení vodní párou. V dolní části Clausovy pece je uložen katalyzátor, kde probíhají tyto hlavní reakce



Štěpení amoniaku ve štěpícím loži katalyzátoru Clausovy pece probíhá endotermicky. Potřebné procesní teplo se získává spalováním jedné třetiny sirovodíku podle reakce:



Část amoniaku shoří v redukční atmosféře na vodní páru a dusík. Oxid siřičitý, který se tvoří při spalování, reaguje se zbylým sirovodíkem z procesního plynu za tvorby elementární síry:



Poslední reakce (14) je exotermická. Vytvořená síra je nad teplotou 950 °C výhradně ve formě S<sub>2</sub> a pod 200 °C jako S<sub>8</sub>. Jelikož stupeň chemické přeměny závisí na teplotě a stoupá směrem k nižším teplotám, probíhá Clausova reakce v Clausově peci neúplně a ukončuje se teprve v následném dvoustupňovém Clausově reaktoru.

Aby se docílilo pokud možno vysoké chemické přeměny, ochladí se procesní plyn před vstupem do 1. stupně Clausových reaktorů v kotli na odpadní teplo. Již vytvořený podíl par síry polymerizuje s klesající teplotou procesního plynu na  $S_8$  a z části kondenzuje. Procesní plyn, který obsahuje sirovodík a oxid siřičitý má teplotu cca 235 °C, odchází z kotle na odpadní teplo a reaguje v zapojeném 1. a 2. katalytickém stupni Clausova reaktoru. U katalytického Clausova reaktoru se ochladí procesní plyn v kondenzátorech síry na cca 135 °C. Tím kondenzuje vytvořená síra, která odtéká samospádem do zásobníku síry. Clausův odpadní plyn se vrací potrubím koncového plynu s parním ohřevem zpět do koksárenského plynu před primární chladiče plynu, takže odpadní plyny obsahující síru a sloučeniny síry nejsou vedeny do atmosféry. [3,7,8]

## 7.5 Benzolka

Koksárenský plyn mimo jiné obsahuje aromatické uhlovodíky, zejména benzen, toluen a xylen (BTX). Z ekonomických důvodů se vyplatí tyto složky z KP separovat. Separace BTX z koksárenského plynu se provádí pomocí tzv. pracího oleje. [3,11]

### 7.5.1 Vypírání BTX z koksárenského plynu

Vypírání benzenových uhlovodíků z koksárenského plynu pracím olejem je fyzikální pochod zvaný absorpce. Absorpce BTX probíhá v protiproudu v benzolové pračce (BTX pračka). Koksárenský plyn vstupuje spodem do benzolové pračky, touto pračkou proudí vzhůru, dostává se do přímého styku s pracím olejem, stékajícím gravitačně výplní pračky. Stykem plynu s pracím olejem dochází k absorpci benzenových uhlovodíků z plynu do pracího oleje. Po průchodu pračkou je plyn veden do hlavního řádu jako technicky čistý plyn koksárenský. Nasycený prací olej je po průchodu pračkou BTX čerpán do mezioperační nádrže nasyceného oleje k následné destilaci. [3,8,11]

### 7.5.2 Destilace pracího oleje

Z nasyceného pracího oleje se benzol získává destilací, v odháněcích kolonách. Nasycený prací olej se ze zásobních nádrží čerpá přes parní ohřivač, kde se ohřeje na teplotu 160 - 180 °C do odháněče benzolu. S touto teplotou je nasycený olej přiváděn do horní části odháněče. Nasycený prací olej gravitačně protéká výplní odháněče. Do spodní části odháněče je přivedena stripovací pára, která proudí odháněčem vzhůru. Z pracího oleje se přímým stykem vyvaří lehké podíly- BTX. Vyvařený prací olej je z dolní části odháněče benzolu přečerpán do mezizásobníku a následně opět do pračky BTX k absorpci. Stripovací pára

prostupuje nahoru jednotlivými patry odháněče, kde se setkává s nasyceným olejem, protékajícím kolonou dolů, z něhož vyvaňuje benzenové uhlovodíky, jimiž se postupně obohacuje. Vodní pára nasycená uhlovodíky opouští odháněč z horní části a následně je zchlazena. Zchlazením dojde ke kondenzaci par do tekutého stavu. Tento kondenzát se na základě rozdílných měrných hmotností rozdělí na vodu benzol. Benzol odtéká do zásobních nádrží, ze kterých je následně expedován k odběratelům. Vodu z destilace, která je kontaminovaná BTX není možné vypouštět do kanalizace a je nutno ji vyčistit. Proces absorpce a destilace BTX se v posledních letech nezměnil, tento způsob se beze změn používá již řadu let. [3,8,11]

### **7.5.2.1 Voda z destilace**

Kontaminovanou vodu z destilace benzolu je nutno vyčistit. Dříve se tato voda přidávala do odpadních vod koksovy bez dalšího čištění. V současné době je přečerpávána do okruhu čpavkové vody jemné kondenzace, odkud se dostane na předlohu KB, kde se podíly BTX odpaří do koksárenského plynu. Tuto vodu je možno předtím použít pro zkrápění a rozpouštění úsad mezitrubkového prostoru v primárních, nebo koncových chladičích koksárenského plynu. Množství vody z destilace benzolu závisí na množství stripovací páry do odháněče benzolu, obvykle se pohybuje v rozmezí 40 - 50 kg na tunu oběhu pracího oleje. [3,18]

## **7.6 Separace fenolů z odpadních vod koksoven**

Fenoly jsou jedovaté pro živé organismy. Při výrobě koksu vzniká 1,1 - 1,8 kg na tunu suchého uhlí, z čehož se 10 - 15% dostane do čpavkové vody. Při vypouštění fenolů do vody se ničí veškerý život. Způsobů získávání a odstraňování fenolů existovala celá řada. Nejčastějším způsobem bylo vypírání fenolu benzelem. Z benzolu se vypíral fenol hydroxidem sodným. Fenol rozpuštěný v benzolu reagoval s přebytkem hydroxidu sodného za vzniku fenolátu sodného. V 90. letech minulého století se stal fenolát sodný neprodejným. Dále se zpříšňovaly požadavky na obsah fenolů v odpadních vodách a účinnost této technologie byla nedostačující. Dnes se fenol odbourává z odpadních vod koksoven výhradně v provozech biologických čistíren odpadních vod. [3,11]

### **7.6.1 Biologická čistírna odpadních vod (BČOV)**

Odpadní vody koksoven se zpracovávají procesem zvaným „aerobní čištění odpadních vod“. Při tomto způsobu probíhají biochemické procesy, podmíněné činností aerobních

mikroorganismů, které rozkládají organické látky oxidačními procesy za přítomnosti molekulárního kyslíku.

Do provozu biologických čistíren na koksovnách přichází vyvařená čpavková voda z provozu odsíření ochlazená na 30 - 35°C. Obsah škodlivin ve vstupní a výstupní vodě je uveden v tabulce 4. Odpadní voda je nejdříve přivedena do denitrifikace a následně do aeračních nádrží. V aeračních nádržích se rozkládají fenoly na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  za vzniku a růstu biologického kalu. Kyanidy a rhoanidy se rozkládají na čpavek. V následném stupni nitrifikaci se původní čpavek a druhotně vzniklý čpavek v aeračních nádržích oxiduje-nitrifikuje na  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}_3$ . Tyto dusičnany se redukují následně v denitrifikaci za přítomnosti organických látek na plynný  $\text{N}_2$  a  $\text{O}_2$ . Organické látky v denitrifikaci zajišťuje zejména přítomnost fenolu v odpadní vodě.

Dostatek kyslíku v aeračních, nitrifikačních a denitrifikačních nádržích obvykle zajišťují dmychadla vzduchu. Množství vzduchu se dávkuje podle obsahu rozpuštěného kyslíku v těchto nádržích. Pro odstranění nežádoucích sulfidů z odpadní vody se do denitrifikace dávkuje síran železnatý, který zreaguje na komplexní kyanidy. Pro podporu a výživu bakterií je dodáván fosfor v podobě kyseliny fosforečné. Pro správné udržení pH v procesu biologického čištění je dávkován zředěný hydroxid sodný.

Výstupem z biologické čistírny je vyčištěná odpadní voda. Vedlejším produktem je přebytečný kal z aeračních a nitrifikačních nádrží, který je homogenizován, odstředován a následně přepravován na provoz přípravy vsázky k recyklaci do uhelné vsázky.

Trendem v technologii BČOV je vylepšit účinnost čistíren pomocí inertních nosičů, které mají zajistit větší styčnou plochu bakterií a odpadní vody. Důsledkem je menší množství vznikajícího kalu, nižší spotřeba kyslíku a tím i nižší spotřeba elektrické energie. [3,7,15,17]

**Tabulka 4: Hodnoty škodlivin ve vstupní a výstupní odpadní vodě na BČOV**

<b>Chemická látka</b>	<b>Vstup (mg.l<sup>-1</sup>)</b>	<b>Výstup (mg.l<sup>-1</sup>)</b>
<b>Fenoly</b>	500 - 1200	0,02 – 0,03
<b>Kyanidy</b>	5 - 30	0,02
<b>Sulfidy</b>	10-30	0,03
<b>PAH</b>	<0.05	0.009 – 0.001
<b>CHSK</b>	2000 - 3000	74 - 92
<b>BSK<sub>5</sub></b>	800 - 1500	5
<b>Celková anorg.(NH<sub>4</sub>+NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)</b>	125 - 160	7
<b>Celkový dusík (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>+N)</b>	240 - 380	11
<b>Fosfor</b>		1.2 – 1.3

## 7.7 Oběhová chladicí voda

Oběhová chladicí voda slouží na koksovnách k nepřímému chlazení médií, které se z technologických důvodů musí chladit. Zejména je to chlazení koksárenského plynu na primárních a koncových chladičích, chlazení praciho oleje na provozech benzolky, chlazení vypíracích roztoků na provozech odsíření a oděpavkování koksárenského plynu.

Smyslem chemické úpravy chladicí vody je minimalizovat některé negativní vlivy, které mohou být způsobeny zanášením teplosměnných ploch výměníků (zhoršení přestupu tepla), nadměrnou korozí (zvýšení poruchovosti a snížení životnosti zařízení) a mikrobiologickým oživením (zanášení, zvýšená koroze a hydraulické problémy). Druhý význam chemické stabilizace vody spočívá v možnosti provozovat cirkulační chladicí okruhy při vysokém zahuštění a tak nižší spotřebě přídavné vody a nižším množstvím vypouštěného odluhu. Tyto technologie spočívají v dávkování chemikálií do chladicích okruhů, které mají výše uvedené nežádoucí jevy eliminovat. Dávkování chemikálií obvykle probíhá v automatickém režimu s řízeným odluhem. Součástí úpravy oběhových vod je boční písková filtrace. Slouží k zachytávání mechanických nečistot z okruhu oběhové vody. Tyto nečistoty se do chladicích okruhů dostávají s přídavnou vodou, kterou je potřeba doplňovat odpar z chladicích věží, nebo se vzduchem nasávaným do chladicích věží. [15]

## 8 Závěr

Koksovací provozy jsou nejen velkými odběrateli přírodních vod, ale i jejich velkými znečišťovateli. Hlavními místy odběru vod jsou hasící věže, kde se voda používá k hašení koksu, dále provozy přípravy vsázky, kde je nutno z různých důvodů vlhčit uhlí. Na koksochemických provozech se nejvíce vody spotřebuje pro doplňování okruhů chladících vod a k ředění vyvařené vody před BČOV. [11,15,20]

Technologické odpadní vody z koksoven jsou kontaminovány zejména produkty reakcí, které probíhají při karbonizačním procesu a jsou obsaženy v surovém koksárenském plynu. Tyto vody obsahují relativně velké množství dehtu, fenolu, sirovodíku, čpavku, aromatických uhlovodíků, kyanidů, a dalších škodlivin. Všechny výše uvedené látky jsou silně toxické pro vodní flóru i faunu. Některé mohou vyvolávat rakovinu, nebo genetické poškození. Z těchto důvodů je nutno tuto odpadní vodu před vypuštěním do kanalizace nebo recipientu vyčistit. [21,22,23,24]

K největšímu znečištění vod dochází při výrobě koksu, hašení koksu a chlazení koksárenského plynu. Odpadní vody z hašení koksu se po sedimentaci recyklují, zatímco odpadní vody z výroby a chlazení koksárenského plynu jsou čištěny. Na provozech kondenzací se ze čpavkové vody separují zejména mechanické nečistoty a dehet. Čpavek, sirovodík, kyanidy a PAH se odstraňují na provozech odsíření. Posledním stupněm čištění odpadních vod z koksoven je separace fenolu na biologických čistírnách, které jsou schopny dočistit i ostatní škodlivé látky přicházející na BČOV z provozu odsíření, tj. čpavek, kyanidy, PAH, sulfidy. Následně jsou odpadní vody vypouštěny do městské kanalizace, kde se dále čistí v městském systému čištění odpadních vod. [7,11,15,19,20,]

Z výsledků analýzy literárních pramenů vyplývá, že koksozny v České republice jsou na srovnatelné úrovni z hlediska technologie i ekologie s koksovnami evropskými. Konceptně jsou postaveny jinak, než nejnovější koksozny v západní Evropě. Příčinou je fakt, že se české koksozny opravují a modernizují postupně po jednotlivých technologických uzlech, nikoliv konceptně. Je nutno uvést, že se v posledních desetiletích základní technologie koksárenství u nás ani v Evropě podstatně nezměnily. Vývoj byl zaměřen zejména na ekologické projekty, zejména na snížení emisí škodlivých látek do ovzduší. [3,7,8,9]

Ve zpracování odpadních vod byla nahrazena separace fenolu z odpadní vody benzolem účinnějším biologickým čištěním pomocí speciálních druhů bakterií. Dle nejnovějších literárních pramenů je nyní snaha zaměřena na dočištění odpadní vody zařazením dalšího stupně čištění za BČOV. Účelem tohoto čištění je možnost recyklace vyčištěné odpadní vody na koksovnách, případně v hutích, což by přineslo úsporu spotřeby přírodní vody a snížení celkového množství odpadních vod. Dále se vývoj koksárenství zaměřuje na snížení celkové energetické náročnosti výroby koksu, ať už jde o úsporu elektrické energie nebo technologické páry. [1,17]

Dalším trendem hutnictví železa u nás i v zahraničí je snaha částečně nahradit spotřebu koksu a tím i jeho výrobu použitím technologie PCI - dávkování práškového uhlí nejen do vysokých pecí, kde může nahradit až 200 kg koksu na tunu vyrobeného železa, ale i do dalších hutnických pecí. Důsledkem je, že se výroba koksu bude pravděpodobně dále snižovat.

## 9 Literatura

1. MINGJUN, Shan. Study on Coke Dry Quenching Production and Recycling of Coking Wastewater. *Frontier of Environmental Science*. 2012, Vol. 1, Issue 1, 7-9.
2. ČSN 44 1315. *Tuhá paliva - Skladování*. Praha: Český normalizační institut, 2007. Dostupné z: <http://bit.ly/1m1PTV9>.
3. ING. RUSŇÁK, Gejza. *Ekologické a ekonomické aspekty spracovania koksárenského plynu*. Košice, 2011. Dizertačná práca. TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH.
4. ZVU ENGINEERING A. S. *Aparáty koksochemie* [online]. 2014 [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://bit.ly/1hpH3w7>.
5. KOSNÁČ, L., G. RUSŇÁK a M. KIPIKAŠA. *Sedimentácia dehtových látok v procese spracovania surovej fenol-čpavkovej vody Koksochémie na DZ Koksovňa v spoločnosti USSK*. Košice, 2006.
6. DOČKAL, P., J. DRABINA a K. LUKOSZ. *Čištění odpadních vod v biofilmových reaktorech, řešení pro koksovnu ispat nová huť ostrava, česká republika. ostrava, 2004.*
7. Production of Iron and Steel. In: *INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL*. 2008.
8. PLATTS, Mick. *The Coke Oven By-Product Plant* [online]. 2005 [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://bit.ly/1jGtviv>.
9. THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS. *The new Schwelgern coke plant* [online]. 2012 [cit. 2014-04-28]. Dostupné z: <http://bit.ly/1nyb3hf>.
10. WANG, Qiao a kol. Study on Coking Wastewater Treatment by Biological Fluidized Bed. *Advances in Biomedical Engineering*. 2012, Vol. 6.
11. KOZINA, Antonín, PÍŠA Miroslav a ŠPLÍCHAL Bohumil. *Koksárenství*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1973. ISBN 301 05 26.
12. OKK KOKSOVNY, a.s. *Historie koksárenství ve světě* [online]. 2014 [cit. 2014-03-27]. Dostupné z: <http://bit.ly/1lo3KrA>.
13. *Ostravaci.cz* [online]. 2006-2014 [cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <http://bit.ly/1pO0TWr>.
14. Guidance for the Production of Coke, Iron and Steel. In: *INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL*. 2004.



15. MALÝ, J. a P. HLAVÍNEK. *Čištění průmyslových odpadních vod*. Brno: Noel 2000, 1996. ISBN 80-86020-05-3.
16. QI, Rong, Kun YANG a Zhao-xiang YU. *Treatment of coke plant wastewater by SND fixed biofilm hybrid system*. *Journal of Environmental Sciences*. 2006, č. 19, 153–159.
17. OLCZAK, Czesław, Grzegorz LIGUS a Jan M. MIODOŃSKI. Contemporary methods for treatment of phenolic coke wastewater. *CHEMIK*. 2013, č. 10, 979–984.
18. *Životní prostředí hutnictví železa a hutní druhovýroby v roce 2005*. Novosedly: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2005. ISBN 80-248-0886-2.
19. OSTRAVSKÉ VODÁRNY A KANALIZACE a.s. *KANALIZAČNÍ ŘÁD: KANALIZACE PRO VEŘEJNOU POTŘEBU STATUTÁRNÍHO MĚSTA OSTRAVA* [online]. 2014 [cit. 2014-04-25]. Dostupné z: <http://bit.ly/1huilKU>.
20. SALVA, Oldřich. Odpady hutní výroby. In: *Studijní opory* [online]. 2008 [cit. 2014-04-28]. Dostupné z: <http://bit.ly/1rD6xxz>.
21. LACH-NER, s.r.o. *Bezpečnostní list – Fenol*. 2013.
22. ARCELORMITTAL a.s. *Bezpečnostní list – Surový koksárenský benzol*. 2011 [cit. 2014-04-25].
23. PENTA S.R.O. *Bezpečnostní list - Amoniak, vodný roztok 25-29%*. 2010 [cit. 2014-04-25].
24. ARCELORMITTAL a.s. *Bezpečnostní list – Surový černouhelný dehet*. 2011 [cit. 2014-04-25].
25. ARCELORMITTAL a.s. *Bezpečnostní list – Koksárenský plyn*. 2012 [cit. 2014-04-25].

## 10 Platná legislativa

### 10.1 Obecně závazné předpisy

1. Zákon č. 17/1992 Sb., o životním prostředí, ve znění pozdějších předpisů;
2. Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů;
3. Zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích), ve znění pozdějších předpisů;
4. Zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů;
5. Vyhláška MZd č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody;
6. Vyhláška MZd č. 135/2004 Sb., hygienické požadavky na koupaliště a sauny;
7. Vyhláška MZd č. 409/2005 Sb., o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody;
8. Vyhláška MZe č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb.;
9. Vyhláška MZe č. 20/2002 Sb., o způsobu a četnosti měření množství a jakosti vody;
10. Vyhláška MZe č. 195/2002 Sb., o náležitostech manipulačních řádů a provozních řádů vodních děl;
11. Vyhláška MŽP č. 293/2002 Sb., o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových;

### 10.2 Vybrané české technické normy v oblasti vodního hospodářství

1. ČSN 65 0201 Hořlavé kapaliny. Prostory pro výrobu, skladování a manipulaci;
2. ČSN 75 0101 Vodní hospodářství. Základní terminologie;
3. ČSN 75 3415 Ochrana vody před ropnými látkami. Objekty pro manipulaci s látkami a jejich skladování;
4. ČSN 5667– 1 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsob odběru vzorků,

5. ČSN 5667– 3      Jakost vod. Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulace s nimi,
6. ČSN 5667 – 5 Jakost vod. Část 5: Návod pro odběr vzorků pitné vody z úpraven vody a vodovodních sítí.
7. ČSN EN ISO 14001 Systémy environmentálního managementu – Specifikace s návodem pro použití.